Über Metallcyanide

Heinrich Arnoldi

Über Metallcyanide.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Heinrich Arnoldi
aus Landstuhl (Pfalz).

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1906.

München, 1907.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Meinem lieben Vater

und dem

Andenken meiner Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Staates in München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für das mir stets bewiesene grosse Entgegenkommen an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Theoretischer Teil.

I. Einleitung 9

II. Ergebnisse dieser Arbeit 12

B. Experimenteller Teil.

I. Untersuchungen über das Verhalten cyklischer Moleküle gegen Nickelcyanürammoniak 17

II. Gefärbte Eisencyanverbindungen 27

Anhang. Diazoniumperchlorate 49

A. Theoretischer Teil.

I. Einleitung.

Eine wesentliche Aufgabe der neueren Chemie ist nach Blomstrand[1]) die Untersuchung „der früher mehr oder minder entschieden molekular aufgefassten Verbindungen insofern geworden, als ihre Erklärung aus der Sättigungskapazität der Grundstoffe“ den früher angenommenen Dualismus der chemischen Affinität — einerseits von Atom zu Atom, andererseits von Molekül zu Molekül wirken zu können — beseitigen und damit die theoretische Grundlage der Chemie einheitlich gestalten würde.

In den letzten Jahrzehnten sind denn auch zahlreiche Arbeiten von Jörgensen, Werner, Hofmann, Pfeiffer, Sand, Grossmann und anderen in dem erwähnten Sinn ausgeführt worden, deren wesentliches Ergebnis die Erkenntnis ist, dass von den Affinitätsbeträgen der Atome — auch wenn sie mit der nach der Valenzlehre maximalen Zahl anderer Atome verbunden sind — häufig noch ungesättigte Reste übrig bleiben, die dann, nach aussen hin wirkend, sich als Nebenvalenzen betätigen können. Durch solche Nebenvalenzen sind zumeist die Salze von Schwermetallen imstande, Wasser, Ammoniak oder Alkalisalze zu binden unter Bildung von Hydraten, Amminen oder Doppelsalzen. Diese Verbindungen sind rein anorganischer Natur. Einen Übergang in das Gebiet der organischen Chemie bilden z. B. die zahlreichen An-

[1]) Chem. der Jetztzeit 1869. S. 127.

lagerungsprodukte von Pyridin und anderen Basen an Metallsalze. Verhältnismässig selten sind jedoch Anlagerungen von Schwermetallsalzen an stickstoffreie Kohlenstoffmoleküle, auch wenn diese noch ungesättigte zweifache oder dreifache Bindungen enthalten. Hiebei sind zu erwähnen die Einwirkungsprodukte von Äthylen auf Platin- oder Eisenchlorid, die den Formeln $PtCl_2 \cdot C_2H_4$ bezw. $FeCl_2 \cdot C_2H_4$ entsprechen. In grösserem Masse zeigen namentlich die Quecksilbersalze diese Eigenschaft der Anlagerung, doch sind die entstehenden Verbindungen nicht in ihrer primären Form zu fassen, da sie unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Substitutionsprodukte übergehen. Genau so verhält es sich bei der Einwirkung von Acetylen auf Quecksilber- oder Kupfersalze. Auch hier bilden sich nur selten reine Acetylenverbindungen, vielmehr meistens Körper, die Aldehydnatur zeigen und demnach schon eine weitere Zersetzung erlitten haben. Eine andere Klasse ähnlicher Verbindungen finden wir beim Kohlenoxyd. Auf Kupferchlorür wirkt Kohlenoxyd in salzsaurer oder in ammoniakalischer Lösung ein unter Bildung von komplizierten chemischen Verbindungen. Eisen wird bei einer Temperatur von 80—90° von Kohlenoxyd verflüchtigt und in eine gelbe Flüssigkeit verwandelt, welche der Formel $Fe(CO)_5$ entspricht, die sehr niedrig siedet und im Sonnenlicht einen Körper von der Formel $Fe_2(CO)_7$ absondert. Fein verteiltes Nickel wird bei ca. 80° in eine Substanz übergeführt, die aussieht wie Benzol und der Zusammensetzung $Ni(CO)_4$ entspricht. Aus ammoniakalischer Nickelcyanürlösung haben K. A. Hofmann und F. Höchtlen[1]) durch Zusatz von Benzol, Anilin und Phenol Molekülverbindungen dargestellt, deren Zusammensetzung entsprechend den Formeln $NiCy_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$; $NiCy_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5NH_2$; $NiCy_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5OH \cdot H_2O$ gefunden wurde. Theoretisch lassen sich diese Gebilde vom Nickelcyanürcyankalium $NiCy_4K_2$ ableiten durch Ersatz von zwei Molekülen Cyankalium gegen ein Ammoniak und ein Benzol,

[1]) Berl. Ber. **36**, 1149 [1903].

Anilin oder Phenol, wobei die Coordinationszahl 4 erhalten bleibt, wenn man dem Phenol die Fähigkeit zuschreibt, seinerseits noch ein Molekül Wasser zu binden. Der Zusammenhang zwischen dem Nickelatom und den organischen Molekülen wird durch Kräfte [Nebenvalenzen nach Werner[1])] bewirkt, wie solche auch in den bekannten Verbindungen von Aluminium- und Antimontrichlorid mit Benzol und Toluol, z. B. $AlCl_3 \cdot 3C_6H_6$, $AlCl_3 \cdot 3C_6H_5 \cdot CH_3$, und $3SbCl_5 \cdot 2C_6H_6$ zur Geltung kommen. Nach meinen Untersuchungen[2]) ist beim Nickelcyanür das Molekularvolumen des cyklischen Moleküls entscheidend für die Existenzmöglichkeit einer solchen Verbindung, aber die bindende Kraft geht vom Nickelcyanürammoniak $NiC_2N_2 \cdot 2NH_3$ aus; ob im speziellen vom Nickel oder vom Cyan, ist noch zweifelhaft.

Jedenfalls sind Cyanide mehr als andere Metallverbindungen imstande, Nebenvalenzen zu äussern. Von den zahlreichen komplexen Cyaniden und Doppelsalzen seien hier nur einige angeführt, z. B. $CuCyn \cdot KCy$; $AuCy \cdot KCy$; $CrCy_6K_4$; $CrCy_6K_3$; $CoCy_6K_4$; $CoCy_6K_3$; $MoO_2 \cdot 4KCy$; $MnCy_6K_4$; $MnCy_6K_3$; $NiCü_2 \cdot 2KCy$. Ferner gibt es auch zahlreiche Analogien bei den Platinmetallen.

In der wichtigsten Gruppe dieser komplexen Cyanide, den Eisencyaniden, fällt auf, dass über die Stammsubstanz, $FeCy_2$, das Eisencyanür, in der Litteratur nur wenige und zum Teil sehr widersprechende Angaben zu finden sind. Nach Fresenius[3]) und auch nach Städeler[4]) sind die aus Ferrosulfatlösung und Cyankalium erhaltenen Niederschläge kaliumhaltig und entsprechen nach den von den Verfassern gefundenen analytischen Werten etwa der Formel Fe_2Cy_5K. Demnächst zur Veröffentlichung kommende Untersuchungen von K. A. Hofmann und Hiendlmaier beweisen, dass durch

[1]) Siehe die kürzlich bei Vieweg erschienene Broschüre: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie von A. Werner.

[2]) cf. später S. 25.

[3]) Lieb. Ann. **106**, 210 [1858].

[4]) Lieb. Ann. **151**, 1 [1869].

Zusatz von Cyankalium zu Ferrosalz oder durch Zusatz von Ammoniak zu Gemischen von Blausäure und Eisenchlorür immer nur die polymer komplexen Substanzen $FeCy_6FeH_2$ oder $FeCy_6FeMe_2$ entstehen. Nach dem Schema $FeCy_2 \cdot FeCy_2 \cdot Me_2Cy_2$ findet Zusammenlagerung statt unter Bildung von Ferrocyanverbindungen. Nach Berzelius[1]) soll durch Erhitzen von Ferrocyanammonium und nach Posselt[2]) durch Zersetzung von Ferrocyanwasserstoff bei Luftabschluss Eisencyanür entstehen. Nach Versuchen von Hofmann und Hiendlmaier sind so auf trockenem Weg einheitliche Präparate überhaupt nicht zu gewinnen und aus wässeriger Lösung entstehen nur Komplexe vom Typus des Ferrocyanwasserstoffs.

Unter solchen Verhältnissen schien eine nähere Untersuchung auf diesem Gebiet von speziellem Interesse und es soll im nachstehenden an Hand vieler eingehender Versuche gezeigt werden, dass tatsächlich Eisencyanür stets polymere Komplexe bildet. Die Nebenaffinitäten in $FeCy_2$ sind zu gross, als dass dieses Molekül isoliert bleiben könnte.

II. Ergebnisse dieser Arbeit.

Um die Übersicht zu erleichtern, sollen die wichtigsten Versuche nebst den dabei gefundenen Resultaten vorangestellt und die näheren Details in getrennten Abschnitten behandelt werden.

1. Ferrocyanwasserstoff gibt beim Erhitzen in wässeriger Lösung auf 100° unter Luftabschluss ein grünlichgelbes Kristallpulver, das bei der Oxydation mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd übergeht in ein Blau $FeCy_6FeH + 2H_2O$. Also kann das nicht oxydierte erste Produkt nur $FeCy_6FeH_2$ sein.

2. Bei der Zersetzung ven $FeCy_6Na_4$ mit Salzsäure resultiert schliesslich der Körper $FeCy_6FeNH_4 + H_2O$, wobei das Ammonium offenbar aus gespaltener Blausäure stammt. Dieses Ammoniumsalz ist wohl das Analogon zu Williamsons

[1]) Schweiggers Z. Chem. Phys. **30**, 28.
[2]) Lieb. Ann. **42**, 166.

Violett. Natrium kann eigentümlicherweise das Kalium oder Ammonium nicht vertreten.

3. In Gegenwart von Oxalsäure führt der Zerfall von Ferrocyankalium zu einem hellgrünen Produkt $(FeCy_6FeK_2)_n$, das wahrscheinlich mit dem schwer oxydierbaren Rückstand der Blausäurebereitung identisch ist.

4. Ferrocyankalium gab beim Kochen mit viel Salmiak einen ähnlichen Körper von der Formel $FeCy_6Fe(KNH_4)_2$.

5. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Ferro- oder Ferricyankalium entsteht das bis jetzt noch nicht bekannte wasserfreie, schön kristallisierte Eisencyanviolett $(FeCy_6FeNH_4)_2$ neben viel Nitroprussidnatrium.

Also in keinem Fall bildet sich einfaches Eisencyanür. Nach Robiquet[1]) soll die Reduktion von Berlinerblau durch Schwefelwasserstoff oder durch fein verteiltes Eisen das Cyanür $FeCy_2$ liefern. Schwefelwasserstoff reduziert allerdings alle Sorten von löslichem Berlinerblau ($FeCy_6\overset{III.}{F}eMe \cdot H_2O$) mit Ausnahme von dem Williamson'schen Violett zu weissen Leukoverbindungen, aber diese sind nach Untersuchungen von K. A. Hofmann nur Salze des Ferrocyanwasserstoffs, nämlich $FeCy_6 \cdot \overset{II.}{F}eMeH$.

6. Auch durch Mittel, die im Sonnenlicht reduzierend auf das Berlinerblau einwirken können, z. B. durch Ammoniumoxalat, entsteht nur die Leukoverbindung des ammoniakalischen Blaus $FeCy_6\overset{III.}{F}eNH_4$ + Wasser, indem durch den Übergang in die Ferroverbindung $FeCy_6\overset{II.}{F}eMeH$ die Ursache verschwindet, die eine Verschiedenheit der löslichen Blausorten (cf. Hofmann und Resenscheck) veranlasst, nämlich die Art, wie das extraradikale Eisen an den Ferrocyankomplex kam. Das ammoniakalische Blau haben Hofmann und Hiendlmaier nach einer Angabe von Monthiers[2]) einheitlich dargestellt und als $\overset{II.}{F}eCy_6\overset{III.}{F}eNH_4$ + Wasser erkannt. Also bildet sich

[1]) Dammer, Handbuch der anorg. Chem. 1893. III. 364.

[2]) Berzelius, Jahresbericht 27, 172.

auch hier sicher kein Eisencyanür, sondern ein komplexes Polymeres $FeCy_6\overset{II.}{Fe}Me_2$, also das Ferrosalz des Ferrocyanwasserstoffs.

7. Zum Nachweis, dass den blauen Eisencyaniden Ferro- und nicht Ferricyanwasserstoff zu Grunde liegt (Hofmann, Heine, Höchtlen), wurden folgende exakte Versuche ausgeführt:

a) Ferrocyankalium und Ferrialaun gaben mit Wasserstoffsuperoxyd ein Blau $FeCy_6\overset{III.}{Fe}H + 2^1/_2H_2O$, d. i. derselbe Körper, der nach Hofmann und Resenscheck aus löslichem Berlinerblau $FeCy_6\overset{III.}{Fe}K$ durch Säureeinwirkung entsteht.

b) Ferricyankalium und Ferrialaun gaben mit salzsaurem Hydroxylamin (mit KOH neutralisiert) $FeCy_6\overset{III.}{Fe}K + 2H_2O$, also das lösliche Berlinerblau selber.

c) Ferricyankalium und Ferrialaun gaben mit salzsaurem Hydroxylamin ein ganz ähnliches aber kaliumärmeres Präparat.

Wenn lösliches Blau, das nach Hofmann, Heine, Höchtlen mit löslichem Turnbullsblau identisch ist, das Ferrosalz des Ferricyanwasserstoffs wäre, $\overset{III.}{Fe}Cy_6\overset{II.}{Fe}K$, dann sollte es durch Wasserstoffsuperoxyd weiter oxydierbar sein, wie schliesslich alle Ferrisalze. Auch dürfte es aus Ferricyankalium und Ferrialaun mit H_2O_2 nicht entstehen, da H_2O_2 nur $FeCy_6K_3$, aber nicht Ferrialaun reduzieren kann. Auch müsste das Hydroxylamin, das beide, $FeCy_6K_3$ sowohl als $\overset{III.}{Fe}$alaun, reduziert, in den Fällen b und c ein von a verschiedenes Gemisch liefern, wohl ein Gemisch von $\overset{III.}{Fe}Cy_6\overset{II}{Fe}K$ und $\overset{II.}{Fe}Cy_6\overset{III.}{Fe}K$. Es entsteht aber in der Tat ein Blau, das sicherlich mit löslichem Blau vollkommen identisch ist und wie dieses einen einheitlichen Körper und kein Gemisch vorstellt.

Fassen wir den ganzen Inhalt dieses Teils der vorliegenden Arbeit kurz zusammen, so mag als wesentliches Resultat angesehen werden: Für das von der Theorie geforderte

primäre Eisencyanür, $FeCy_2$ muss eine eminente Fähigkeit zur Polymerisation und zur Bildung von teilweise (vergl. Williamsons Violett) enorm beständigen Komplexen gefolgert werden.

Auch anderen Cyanüren kommt die Fähigkeit zu, sich zu polymerisieren. Die Blausäure selbst kann z. B. bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° in einen polymeren, schwarzen Körper, den Tricyanwasserstoff, übergehen. Die Cyanüre von Kobalt, Chrom, Mangan, sowie von allen Platinmetallen bilden zum Teil auffallend feste komplexe Cyanide. Nickelcyanür verbindet sich zwar auch mit Cyankalium zu dem bekannten, schön orangeroten Salz $NiCy_4K_2 + H_2O$, aber in diesem ist der Zusammenhang der einzelnen Komponenten, $NiCy_2$ und $2KCy$, verhältnismässig locker; denn Säuren fällen unter Zersetzung von Cyankalium das Nickelcyanür aus und Schwefelalkalien zersetzen wenigstens teilweise zu Nickelsulfür. Diese Trennbarkeit der Komponenten des Nickelcyanürcyankaliums ermöglicht den Ersatz der Cyankaliummoleküle durch Ammoniak. Man kann aus der Nickelcyanürcyankaliumlösung durch Zusatz von Salzsäure und dann von Ammoniak die Verbindung $NiCy_2 \cdot 2NH_3$ kristallisiert erhalten. In dieser kann ein Ammoniakmolekül durch Kohlenstoffverbindungen ersetzt werden.

Hofmann und Höchtlen[1]) stellten dar die Molekülverbindungen mit Benzol, Anilin und Phenol, entsprechend den Formeln $NiCy_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$; $NiCy_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5NH_2$; $NiCy_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5OH \cdot H_2O$ und gelangten zu dem Schlusse, dass der Zusammenhalt dieser Moleküle nicht durch Bindungen im Sinne der Valenzlehre bewirkt wird, sondern lediglich durch sogenannte Nebenvalenzen, wie solche auch in den bekannten Verbindungen von Aluminium- und Antimontrichlorid mit organischen Molekülen zur Geltung kommen.

Die mir von Herrn Professor Hofmann übertragene ausführliche Untersuchung dieses Gebietes lieferte das über-

[1]) Berl. Ber. **36**, 1149 [1903].

raschende Resultat, dass nur cyklische Moleküle im engsten Sinne des Wortes, also nur solche ohne Seitenketten und ohne Substituenten an Nickelcyanürammoniak gebunden werden können. Eine Erklärung dieses Verhaltens ergibt sich aus der Übersicht über die Molekularvolumina der betreffenden bindungsfähigen Stoffe, die im Gegensatz zu denen der nicht gebundenen Stoffe auffallend klein sind. Der Einfluss der Molekülgrösse auf das Zustandekommen oder Ausbleiben der Anlagerung ist unverkennbar. Das anzulagernde Molekül kommt demnach als Ganzes anziehend und raumerfüllend zur Geltung.

Als Anhang zu dieser Arbeit untersuchte ich im Auftrage von Herrn Professor Hofmann die Diazoniumperchlorate, um festzustellen, ob die von Hantzsch[1]) abgeleitete Analogie zwischen Diazonium- und Kaliumsalzen sich auch auf die Löslichkeitsverhältnisse der Perchlorate erstrecke. Es ergab sich, dass die Diazoniumperchlorate ganz ausserordentlich schwer löslich sind und selbst aus Verdünnungen von 1 : 300 noch vortrefflich auskristallisieren. Allerdings wird die Untersuchung dieser sehr leicht zugänglichen und sehr charakteristischen Verbindungen erschwert durch die ausserordentlich starke Explosionsfähigkeit derselben.

[1]) Hantzsch und Davidson, Berl. Ber. **31**, 1612 [1898].

B. Experimenteller Teil.

I. Untersuchungen über das Verhalten cyklischer Moleküle gegen Nickelcyanürammoniak.

Die von K. A. Hofmann und F. Höchtlen[1]) dargestellten Molekülverbindungen von Benzol, Anilin und Phenol mit ammoniakslischer Nickelcyanürlösung, entsprechend den Formeln $NiCy_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$; $NiCy_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5NH_2$; $NiCy_2 \cdot C_6H_5OH \cdot H_2O$, liessen von einem allgemeinen Standpunkt aus wohl erwarten, dass ausser diesen auch die lange Reihe von Homologen und Analogen mit der Nickelcyanürammoniaklösung entsprechende Fällungen liefere. Dies trifft jedoch bei näherer Betrachtung nicht zu.

Schon bei Toluol versagt die Reaktion auffallenderweise vollständig. Schüttelt man das nach der Vorschrift auf Seite 20 bereitete Reagenz mit reinem Toluol, so erfolgt auch nach mehreren Stunden keine sichtbare Einwirkung. Das Toluol bleibt vollständig unverändert. Wenn allmählich Ammoniak verdampft, so scheidet sich ein bläuliches Kristallpulver aus, das aber keine Spur Toluol enthält, sondern nur aus wasserhaltigem Nickelcyanür besteht. Auch unter mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen gelang es mir nicht, das Toluol in dieser Weise zu binden.

Benzol liefert dagegen schon nach wenigen Minuten das früher[2]) beschriebene, violettstichig weisse, kristalline Pulver

[1]) Berl. Ber. **36**, 1149 [1903].

[2]) Berl. Ber. **36**, 1150, sowie Hofmann und Küspert, Zeitschr. für anorg. Chemie **15**, 204 [1897].

von der Formel $NiCy_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$. Dieses hält bei Zimmertemperatur das Benzol so fest, dass auch nach vier Wochen langem Verweilen im Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure kein Verlust eintritt. In der Wärme aber entweicht das Benzol rasch, so dass die Verbindung nach dem Entzünden mit einem Streichholz mit der für Benzol charakteristischen russenden Flamme abbrennt. Sehr augenfällig wird der Unterschied zwischen Benzol und Toluol, wenn man in beiden Fällen mittels eines Glasstabes eine Spur Essigsäure der Lösung zufügt. Benzol reagiert dann augenblicklich unter starker Fällung, während die toluolhaltige Mischung auch nach mehrstündigem Stehen und Schütteln vollkommen klar bleibt.

Auch in Toluol gelöst (12 ccm Toluol und 1 ccm Benzol), liefert das Benzol binnen kurzer Zeit seine charakteristische Abscheidung.

Dieser frappante Unterschied zwischen dem Benzol und dem Toluol hängt nicht von zufälligen Nebenumständen ab, sondern er beruht auf dem merkwürdigen Unvermögen des Toluols, in den Nickelcyanürkomplex einzutreten. Diese Eigenschaft bleibt aber nicht allein auf das Toluol beschränkt, sondern, wie umfassende Versuche gezeigt haben, versagen auch alle höheren Homologen des Benzols, z. B. Xylol, Cumol, Pseudocumol, Cymol, Mesitylen und Hexamethylbenzol. Ebenso gaben negative Resultate Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Fluoren, Diphenyl, Triphenylmethan, Triphenylcarbinol, Styrol[1]) und Amylen. Hierbei ist noch zu bemerken, dass die festen Kohlenwasserstoffe, die hier aufgezählt sind, in gesättigter ätherischer Lösung mit dem Reagenz geschüttelt wurden, nachdem ein Parallelversuch mit Benzol in Äther (1 Vol. auf 10 Vol.) gezeigt hatte, dass Benzol auch unter solch veränderten Bedingungen noch ausgiebig mit dem Nickelcyanürammoniak sich verbindet. Alle Versuche wurden wiederholt

[1]) Hier wie bei Cyclopentadien kommt wohl auch die Tendenz zur Polymerisation als Hindernis in Betracht.

auf ihre Richtigkeit geprüft und die oben angeführten Präparate jedesmal eine halbe Stunde in der Schüttelmaschine mit 200 ccm Nickelcyanürammoniaklösung unter Zusatz von etwas Essigsäure kräftig durchgeschüttelt, aber ohne dass die geringste Einwirkung konstatiert werden konnte. Bei längerem Stehen scheidet sich meist ein bläuliches Kristallpulver aus, das aber keine organischen Moleküle enthält, sondern nur aus wasserhaltigem Nickelcyanür besteht.

Von praktischem Interesse erschien mir die analytische Verwendung des Reagenses zum Nachweis einer Beimengung von Benzol im Petroleum. Sowohl russisches wie amerikanisches Petroleum liefern in ihren verschiedenen Fraktionen mit Nickelcyanürammoniak keine Verbindungen. Mischt man aber 5 g Benzol mit 25 g Petroleum und schüttelt mit 200 ccm der Nickellösung eine Stunde lang in der Schüttelmaschine, so fällt der für Benzol charakteristische violettstichig weisse Niederschlag aus. Man filtriert dann das Ganze nach zweitägigem Stehen durch ein gewogenes Filter oder einen tarierten grösseren Gooch-Tiegel ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und zum Schluss mit Äther nach und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure bis zum Eintreten von Gewichtskonstanz, welche gewöhnlich schon nach zwei Tagen erreicht ist. Es wurden gefunden: 11,023 g Nickelcyanürbenzolammoniak, $NiC_2N_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ mit einem Gehalt von 4,18 g Benzol. Vielleicht liesse sich hierauf bei spezieller Ausarbeitung ein sehr bequemes Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Benzol im Petroleum gründen.

Während Anilin und Phenol sich, wie früher mitgeteilt wurde, mit Nickelcyanürammoniak verbinden, verhalten sich auch hier alle Homologen und Abkömmlinge indifferent. Es wurden folgende Präparate zu Versuchszwecken herangezogen: Äthylanilin, Dimethylanilin, Phenylhydrazin, o- und p-Toluidin, dann Anisol, o-Kresol, Nitrobenzol, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, und zwar zeigten alle Versuche das gleiche negative Resultat.

Um für das exklusive Verhalten des Nickelcyanürammoniak-

Komplexes eine plausible Erklärung finden zu können, bemühte ich mich, noch ausserhalb der Benzolgruppe Analogien aufzufinden. Dies gelang mir bei Pyridin, Pyrrol, Thiophen und Furfuran, nicht aber bei α-Picolin und Chinolin. Es ergab sich auch, dass ausser dem Nickelcyanür keine andere Metallverbindung entsprechende Anlagerungen bildet, soviel deren auch zur Untersuchung herangezogen wurden.

1. Darstellung der als Ausgangsmaterial verwendeten ammoniakalischen Nickelcyanürlösung.

Man löst 5 g kristallisiertes Nickelsulfat in 20 ccm Wasser auf und kühlt diese Lösung gut mit Eis. Dann gibt man eine Lösung von 2,5 g reinstem Cyankalium in 10 ccm Wasser zu und versetzt unter Umschütteln alsbald noch mit 20 ccm konzentriertem wässerigem Ammoniak. Nun lässt man unter fortwährender Eiskühlung noch zirka eine halbe Stunde stehen, saugt dann über Glaswolle von dem ausgeschiedenen Kristallpulver ab und erhält so eine klare, im auffallenden Lichte grüne, im durchfallenden Lichte rote Flüssigkeit, welche in frisch bereitetem Zustand zur Darstellung der weiter unten zu beschreibenden Molekülverbindungen des Nickels verwendet wird. Zweckmässig stumpft man einen etwa vorhandenen Überschuss an Ammoniak durch Zusatz von verdünnter Essigsäure ab, bis ein bleibender Niederschlag entsteht und verwendet dann die durch Absitzen von dem Niederschlag getrennte Lösung.

2. Nickelcyanürpyridin.

Die frisch bereitete ammoniakalische Nickelcyanürlösung versetzt man so lange mit 60prozentiger Essigsäure, bis eine eben bleibende schwache Trübung auftritt. Dann gibt man Pyridin zu und schüttelt längere Zeit kräftig durch. Es scheidet sich bald ein pulveriger, schwach bläulich-weisser Niederschlag in grosser Menge aus. Nach etwa dreistündigem Stehen wird derselbe abfiltriert, mit Wasser, dann mehrmals

mit ca. 3% Ammoniakwasser gewaschen und zum Schluss mit Alkohol und Äther getrocknet. Nach Verweilen im Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure trat nach einigen Tagen vollkommene Gewichtskonstanz ein.

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennen der Substanz im Schiffchen, Stickstoff nach Dumas bestimmt. Zur Nickelbestimmung wurde die Substanz vorsichtig im halbbedeckten Tiegel verascht, geglüht und das Oxyd im Wasserstoffstrom zu metallischem Nickel reduziert.

I. 0,4243 g Subst. gaben 0,1295 g Ni
II. 0,3217 g „ „ 0,0989 g Ni
I. 0,2497 g „ „ 0,4050 g CO_2 und 0,0605 g H_2O
II. 0,2005 g „ „ 0,3268 g CO_2 und 0,0465 g H_2O
III. 0,2069 g „ „ 0,3420 g CO_2 und 0,0626 g H_2O
I. 0,1985 g „ „ 41,5 ccm N_2 (23°, 722 mm)
II. 0,2342 g „ „ 46,0 ccm N_2 (14°, 716 mm).

$NiC_2N_2 \cdot C_5H_5N$.

Berechnet:	Gefunden:
Ni = 30,88	I. 30,52 II. 30,74
C = 44,21	I. 44,23 II. 44,45 III. 44,50
H = 2,63	I. 2,69 II. 2,58
N = 22,16	I. 22,35 II. 21,75

Kocht man die Verbindung mit Kalilauge, so entweicht Pyridin, aber kein Ammoniak. Dieses fehlt also zum Unterschied von den unter analogen Bedingungen entstehenden Benzol-, Anilin- und Phenol-Fällungen bei dem pyridinhaltigen Körper. Beim trocknen Erhitzen färbt sich die Substanz zunächst grün, dann gelbbraun und zersetzt sich schliesslich unter Aufsprühen, wobei Cyan und Pyridin entweichen und eine sehr voluminöse schwarze Masse zurückbleibt, welche bei weiterem Glühen reines Nickeloxyd liefert.

Gegen Säuren und gegen Cyankaliumlösung sind die Verbindungen dieser Art alle gleichermassen unbeständig. 5prozentige Salzsäure, Schwefelsäure oder Natronlauge zersetzen die Substanz vollständig, wobei Pyridin frei wird. Eine 5pro-

zentige Lösung von reinem Cyankalium liefert fast momentan eine Lösung von Nickelcyanürcyankalium.

α-Picolin und Chinolin konnten mit der Nickelcyanürammoniaklösung nicht in Reaktion gebracht werden. Pyridin scheint demnach, ähnlich wie Benzol, von seinen Homologen abzuweichen. Piperidin gibt zwar eine Fällung, aber diese enthält nach dem Trocknen nur Nickelcyanür, Wasser und etwas Ammoniak. Falls Piperidin überhaupt aufgenommen wird, ist die Bindung jedenfalls nur äusserst locker.

3. Nickelcyanürpyrrolammoniak.

Verwendet man unter sonst vollständig gleichen Bedingungen an Stelle von Pyridin das Pyrrol, so erhält man aus dem Reagenz beim Schütteln alsbald ein kristallines Pulver, das in reinem Zustand kaum gefärbt ist, an der Luft sich aber allmählich bräunt. Bei Zimmertemperatur verflüchtigt sich das Pyrrol nicht aus dem Nickelcyanürammoniak-Komplex.

Nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniakwasser wurde im Vaccum fünf Tage lang über Schwefelsäure getrocknet. Nickel wurde als Oxyd, Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennen im Schiffchen und Stickstoff nach Dumas bestimmt.
0,1918 g Subst. gaben 0,0721 g NiO
0,2024 g „ „ 0,2660 g CO_2 und 0,0833 g H_2O
0,1886 g „ „ 47,8 ccm N_2 (20°, 713 mm)
0,4294 g „ „ 0,0372 g NH_3 beim Destillieren mit Lauge.

$$NiC_2N_2 \cdot NH_3 \cdot C_4H_5N.$$

Berechnet:	Gefunden:
Ni = 30,10	29,54
C = 36,92	35,84
H = 4,10	4,57
N = 28,76	27,16
NH_3 = 8,70	8,65

Die Mängel im Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt beruhen wohl darauf, dass in der Hitze sehr schwer verbrennbare stickstoffhaltige Kohle entsteht.

Der qualitative Nachweis von Pyrrol in dem völlig trocknen Präparate wurde durch die intensive Rotfärbung eines in die salzsaure Lösung getauchten Fichtenspanes erbracht.

4. Nickelcyanürthiophenammoniak.

Die Bedingungen, unter denen Tiophen in den Komplex eintritt, sind genau dieselben wie sie oben näher angegeben wurden. Gibt man zu 75 ccm Nickelcyanürammoniaklösung 5 ccm Thiophen und schüttelt eine halbe Stunde lang kräftig durch, so entsteht ein kristalliner, violett-weisser Niederschlag. Nach mehrtägigem Stehen wurde filtriert, mit verdünntem Ammoniakwasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab die Formel $3NiC_2N_2 \cdot 3NH_3 \cdot C_4H_4S$. Es ist demnach in dieser Verbindung abweichend von den bisher beschriebenen 1 Molekül Thiophen mit 3 Molekülen Nickelcyanürammoniak zusammengetreten. Die Analyse wurde in der oben angegebenen Weise ausgeführt.

I. 0,2400 g Subst. gaben 0,1152 g NiO

II. 0,2224 g „ „ 0,1071 g NiO

0,2180 g „ „ 0,2074 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.

I. 0,3215 g „ „ 79,4 ccm N_2 (19°, 718 mm).

II. 0,2078 g „ „ 51,0 ccm N_2 (19°, 720 mm).

0,3495 g „ „ 0,03595 g NH_3 beim Destillieren mit Lauge.

0,1911 g Subst. gaben nach dem Oxydieren mit Salpetersäure und schliesslichem Schmelzen mit Salpetersoda 0,0920 g $BaSO_4$.

$3NiC_2N_2 \cdot 3NH_3 \cdot C_4H_4S$.

Berechnet:	Gefunden:
Ni = 37,63	I. 37,63 II. 37,84
C = 25,64	25,94
H = 2,76	3,03
N = 26,92	I. 26,79 II. 26,70
S = 6,86	6,60
NH_3 = 10,92	10,30

Beim trocknen Erhitzen verhält sich die Substanz ähnlich, wie die oben beschriebenen Verbindungen mit Pyridin und Pyrrol. Die bekannten qualitativen Reaktionen bestätigten die Anwesenheit von Thiophen in der vollkommen getrockneten Substanz.

5. Nickelcyanürfurfuranammoniak.

Auch reines Furfuran, dargestellt aus Brenzschleimsäure durch Erhitzen im Rohr auf 250°,[1]) liefert mit der Nickelcyanürammoniaklösung einen hellviolettweissen kristallinischen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Ammoniakwasser und zwölfstündigem Trocknen auf Ton über Chlorcalcium noch viel Furfuran enthält.

Die Analyse ergab 28,45 % C, 3,95 % H, 26,60 % Ni, 19,17 % N_2. Daraus folgt das Atomverhältnis $NiC_{5,3}H_9N_3$, was einer Formel $NiC_2N_2 \cdot NH_3 \cdot C_4H_4O$ entspricht.

Völlige Gewichtskonstanz war bei diesem Körper nicht zu erreichen, weil das Furfuran schon bei Zimmertemperatur langsam entweicht, was auch am Geruch des trocknen Präparates erkennbar ist. Qualitativ war Furfuran auch nach langem Trocknen des Präparates durch die Grünfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanes nachzuweisen. Beim Aufbewahren der Substanz im Vacuum über Schwefelsäure war sie nach drei Tagen vollkommen zersetzt.

Sonstige Verbindungen mit anderen Präparaten konnten nicht dargestellt werden, soviel deren auch zur Untersuchung herangezogen wurden.

Im nachstehenden soll nun versucht werden, eine Erklärung für die oben angeführten Tatsachen zu finden:

Ein ähnlicher Unterschied, wie ich ihn zwischen Benzol einerseits, seinen Homologen und Substitutionsprodukten andererseits durch das Reagenz konstatierte, zeigt sich bei oberflächlicher Betrachtung auch im Verhalten der Benzolhomologen

[1]) P. Freundler, Bl. **17**, 610 [1897].

gegen Pikrinsäure.[1]) Diese kristallisiert beim Erkalten ihrer heiss gesättigten benzolischen Lösung als Molekülverbindung mit Benzol, während sie unter gleichen Bedingungen aus Toluol, m-Xylol, Cumol, Pseudocumol, Fluorbenzol und Chlorbenzol unverbunden wieder abgeschieden wird. Ich habe mich von dieser Tatsache selbst durch viele eigene Versuche überzeugt, stellte aber auch gleichzeitig fest, dass ein näherer Vergleich der Nickelcyanürbenzolverbindung mit dem Pikrinsäurebenzol nicht statthaft ist, denn dieses zerfällt schon bei Zimmertemperatur im Vacuum binnen weniger Minuten vollständig, während jene nach vierwochenlangem Aufbewahren im Vacuum über Schwefelsäure noch 45,10 % C und 4,60 % H gegen die nach der Formel $NiC_2N_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ berechneten Werte 46,60 % C und 4,37 % H aufwies. Das Pikrinsäurebenzol macht unverkennbar den Eindruck einer sehr lockeren Kristallverbindung, die ermöglicht wird durch den relativ hohen Schmelzpunkt des Benzols (+ 5,4°), während Toluol (Schmelzpunkt — 93,2°), m-Xylol (Schmelzpunkt unter — 50°) Fluorbenzol (Schmelzpunkt unter — 20°) Chlorbenzol (Schmelzpunkt — 45°) hierin vom Benzol charakteristisch abweichen. Für Cumol und Pseudocumol sind die Schmelzpunkte in Beilsteins Handbuch nicht verzeichnet. Die leicht fest werdenden höheren Homologen 1. 2. 3. 4. Tetramethylbenzol (Schmelzpunkt — 4°), Pentamethylbenzol (Schmelzpunkt + 53°), Hexamethylbenzol (Schmelzpunkt + 164°) verbinden sich wieder mit Pikrinsäure, desgleichen Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Fluoren etc., während das erwähnte Reagenz, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, auch in diesen Fällen versagt.

Für das Verhalten von Nickelcyanürammoniak sind demnach wesentlich andere Faktoren als für die Pikrinsäureadditionen massgebend. Es ergab sich nun die überraschende Tatsache, dass diejenigen Stoffe, die bisher mit dem Nickelcyanürammoniak verbunden werden konnten, auffallend kleine Molekularvolumina besitzen bei den in Betracht kommenden

[1]) Beilstein II, 688 [1896] und Ergänzungsband II, 381 [1903].

mittleren Temperaturen von ca. 15°, wie aus unten stehender Tabelle ersichtlich ist. Die nicht ausfällbaren Moleküle sind dagegen erheblich grösser.

	Spez. Gewicht	Mol. Gewicht	Molekularvolumen $= \frac{\text{Mol. Gew.}}{\text{Spez. Gew.}}$
Benzol	0,8787 (15°)	78	88,6
Anilin	1,0276 (12°)	93	90,5
Phenol	1,0597 (33°)	94	88,8
Pyridin	0,9855 (15°)	79	80
Pyrrol	0,9669 (21°)	67	69,3
Thiophen	1,0705 (15°)	84	78,5
Furfuran	0,9444 (15°)	68	72
Toluol	0,8708 (15°)	92	105,6
Nitrobenzol	1,1866 (15°)	123	103,6
Jodbenzol	1,8403 (11°)	203,8	110,7
Brombenzol	1,4909 (20°)	157	105,3
Chlorbenzol	1,1057 (21°)	112,5	102
Fluorbenzol	1,0236 (20°)	96	94
o-Toluidin	1,0030 (20°)	107	107
o-Kresol	1,0578 (15°)	108	102,0
Anisol	0,9910 (15°)	108	109,0
Phenylhydrazin	1,1070 (10°)	108	97,6
α-Picolin	0,9526 (10°)	93	97,6
Chinolin	1,0947 (20°)	129	117,8
Naphtalin	1,1517 (15°)	128	111

Wenn auch die hier gebrauchten Werte nur relative Bedeutung haben, da die Molekularvolumina für die Siedepunkte wegen mangelnder Vollständigkeit der betreffenden Litteraturangaben nicht alle berechnet werden konnten, so ist doch der Einfluss der Molekülgrössen auf das Zustandekommen oder Ausbleiben der Reaktion unverkennbar. Die Verhinderung, die der Eintritt eines Substituenten in das Benzol, wobei doch zunächst nur eine Stelle dieses Moleküls verändert wird, bewirken kann, führt zu der auch sonst[1]) berechtigten Annahme,

[1]) cf. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Verlag Vieweg in Braunschweig 1905, S. 26 ff.

dass derartige Molekülbindungen nicht durch räumlich bestimmt gerichtete Einzelkräfte (Valenzen) vermittelt werden, sondern dass das anzulagernde Molekül als Ganzes anziehend und raumerfüllend zur Geltung kommt.

Inwieweit das Nickelcyanürammoniak als zuverlässiges Reagenz auf die räumlichen Grössen oder Gestalten cyklischer Moleküle gelten darf, kann erst entschieden werden, wenn auch die Derivate von Pyrrol, Thiophen und Furfuran dieselben Ausnahmen wie die des Benzols zeigen.

II. Gefärbte Eisencyanverbindungen.

In der dritten Mitteilung von K. A. Hofmann und F. Resenscheck[1]) über die blauen Eisencyanide findet sich über die Ursache der blauen Färbung folgender Satz: „Dass der Zusammenhang zwischen den verschiedenwertigen Eisenatomen durch Cyangruppen vermittelt wird, ist zwar nicht ohne Einfluss auf die Qualität der Farbe, doch liegt die eigentliche Ursache der farbbedingenden Lichtabsorption in der verschiedenen Oxydationsstufe der Eisenatome desselben Moleküls."

Warum die Anwesenheit von zwei verschiedenen Oxydationsstufen eines Elementes im Molekül hier und auch in vielen anderen Fällen charakteristisch farbgebend wirken kann, lässt sich wohl dahin deuten, dass in denen als Valenzen wirkenden Elektronen infolge der Möglichkeit einer Verschiebung von einem zum andern Atom desselben Elementes, eine die Lichtabsorption bedingende oscillatorische Beweglichkeit vorliegen wird. Wenn nun auf Grund solcher Vorstellungen zugegeben wird, dass in den als Ferrisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure erkannten blauen Cyaniden unter der Einwirkung des Lichtes ein Wechsel der Valenz im Sinne der Gleichung:

$$\left[\overset{II.}{Fe}Cy_6\right]\ \overset{III.}{Fe}K \rightleftharpoons \left[\overset{III.}{Fe}Cy_6\right]\ \overset{II.}{Fe}K$$

vorübergehend eintritt, so entspricht doch nach meinen Untersuchungen der Ausgangs- und Ruhepunkt solcher Oscillationen

[1]) Lieb. Ann. **342**, 373 [1905].

der Configuration $\left[\overset{II.}{Fe}Cy_6\right]\overset{III.}{Fe}K$. Für diese Ansicht sollen in der folgenden Abhandlung aus den Reduktionsvorgängen gemischter Lösungen von Ferricyankalium und Ferrisalz nähere Begründungen erbracht werden.

Ausserdem schien es geboten, der bisher kaum berührten Frage nach der Existenz von Eisencyanid und Eisencyanür experimentell näher zu treten, um so mehr, als hierüber in der Litteratur nur wenige Angaben zu finden sind. Für das Eisencyanid allerdings liegt der Sachverhalt insofern einfach, als nach Fresenius und Haidlen[1]) durch Einwirkung von Cyankalium auf gelöste Ferrisalze nur Eisenhydroxyd entsteht und demnach Ferricyanid, falls es vorübergehend entstehen sollte, vollkommen hydrolysierbar ist.

Über das Eisencyanür dagegen liegen bestimmte Mitteilungen vor, die es begreiflich erscheinen lassen, dass in unorganischen und analytischen Lehrbüchern mit der Existenz dieses einfachsten Gliedes der Eisencyanverbindungen gerechnet wird.

Zur Darstellung von Eisencyanür fällten Fresenius[2]) und Städeler[3]) Ferrosulfatlösungen mit Cyankalium in wechselnden Verhältnissen, erhielten aber stets kaliumhaltige Niederschläge von der annähernden Zusammensetzung Fe_2Cy_5K, die sich an der Luft bläuten. Die Darstellung von Eisencyanür nach dieser Methode gelingt nach Untersuchungen von Hofmann und Hiendlmaier auch dann nicht, wenn man, um die Beteiligung von Alkali auszuschliessen, zu Mischungen von Ferrosalzlösungen mit Blausäure schwache Basen, wie Ammoniak, Hydroxylamin oder Pyridin, fügt. Alle diese Niederschläge gehen nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch neutrale Oxydationsmittel, wie Luftsauerstoff oder Hydroperoxyd in tiefblaues Ferriferrocyanid $\overset{II.}{Fe}Cy_6\overset{III.}{Fe}H$ + Wasser über, worin der Wasserstoff infolge seines sauren Charakters

[1]) Lieb. Ann. **43**, 133.
[2]) Lieb. Ann. **106**, 210 [1858].
[3]) Lieb. Ann. **151**, 1 [1869].

nach Basen binden kann. Wäre das primäre Fällungsprodukt das gesuchte Eisencyanür, so müsste daraus durch nachträgliche Oxydation mit neutralen Mitteln ein basisches Cyanid entstehen.

Das schliessliche Auftreten der Säure $\overset{II.}{Fe}Cy_6\overset{III.}{Fe}H$ oder ihrer Salze lässt schliessen, dass sich das im ersten Reaktionsmoment bildende Eisencyanür sehr schnell polymerisiert und dann Blausäure oder Cyansalz anlagert nach dem Schema $FeCy_2 \cdot FeCy_2 \cdot 2HCy$, woraus durch Umlagerung (Coordination) und Oxydation ein Ferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs, $\overset{II.}{Fe}Cy_6\overset{III.}{Fe}H$, hervorgeht.

Berzelius[1]) glaubte durch Erhitzen von Ferrocyanammonium und Posselt[2]) durch Zersetzung von Ferrocyanwasserstoff bei Luftabschluss Eisencyanür erhalten zu haben. Ausserdem soll es nach Robiquet bei der Reduktion von Berlinerblau durch Schwefelwasserstoff oder durch fein verteiltes Eisen entstehen.

Wenn die von diesen Forschern angegebenen Stoffe wirklich Eisencyanür $FeCy_2$ waren, so mussten sie bei der Oxydation mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd oder mit Luftsauerstoff basisches Ferricyanid liefern.

Ich habe diese Substanzen nach den betreffenden Vorschriften sowohl als auch unter mannigfach wechselnden Bedingungen hergestellt und gefunden, dass alle nach erfolgter Oxydation Ferrocyanwasserstoffderivate vorstellen von der allgemeinen Formel $FeCy_6\overset{I.}{Fe}Me$. Die nicht oxydierten Ausgangsmaterialien entsprechen demnach der Formel $FeCy_6\overset{I.}{Fe}Me_2$. Man hat sich auch hier zu denken, dass Ferrocyanid in freiem Zustand nicht existiert [andere Beweismomente, als die hier gebrachten finden sich in der Doktordissertation von H. Hiendlmaier], sondern sich sofort polymerisiert und Cyanid oder

[1]) Schweiggers Z. Chem. Phys. **30**, 28.
[2]) Lieb. Ann. **42**, 166.

Blausäure anlagert unter Bildung von Ferrosalz des Ferrocyanwasserstoffs.

Über die zur Analyse der hier zu beschreibenden Körper angewandten Methoden sei bemerkt, dass die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen durch Verbrennen der Substanz mit Kaliumbichromat im Schiffchen ausgeführt wurden.

Zur Ermittlung des Eisen- und Alkaligehaltes erhitzte ich die Substanz in einer bedeckten Platinschale auf ca. 200° und dann unter Luftzutritt bis zur vollkommenen Verbrennung. Die Trennung erfolgte dann in allbekannter Weise.

Um beim Trocknen jede Zersetzung tunlichst zu vermeiden, wurden die fein gepulverten Präparate monatelang im Vacuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Das Abwägen bereitet Schwierigkeiten, da diese Pulver an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit aufnehmen. Auf diesen Umstand sind die analytischen Ungenauigkeiten wenigstens zum Teil zurückzuführen.

1. Zersetzung von Ferrocyanwasserstoffsäure.

Wie schon früher mitgeteilt wurde, entsteht bei längerem Erhitzen von Ferrocyanwasserstoff in wässeriger Lösung unter Luftabschluss ein grünlichgelbes Kristallpulver, dessen Analyse auf die Formel $FeCy_6H_2$ führt. Neuerdings stellte ich das zugehörige Blau dar durch vollständige Oxydation mit einprozentig salzsaurem verdünntem Wasserstoffsuperoxyd. Reiner Ferrocyanwasserstoff, erhalten aus seiner Ätherverbindung[1]) durch längeres Aufbewahren im Vacuum über Schwefelsäure, wurde in Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt war, gelöst und die Lösung in einer Druckflasche mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Dabei entstand neben Blausäure ein ähnliches Produkt wie aus Ferrocyankalium bei der Blausäurebereitung. Es bildet sich unter den angegebenen Bedingungen ein grünlichgelbes Kristallpulver, das aber sehr leicht zer-

[1]) v. Baeyer und Villiger B. **34**, 2679 [1901].

setzlich ist und an der Luft rasch blau wird. Dieser Körper wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei Gegenwart von einprozentiger Salzsäure mit 5 ccm konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Das Pulver wurde sofort tiefblau. Nach zweitägigem Stehen ist die Oxydation beendet; es wird dann filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Die Analyse des schön blauen Körpers wurde in der oben angegebenen Weise ausgeführt und ergab die Formel $FeCy_6FeH + 2H_2O$.

I. 0,1677 g Subst. gaben 0,0881 g Fe_2O_3
II. 0,1682 g „ „ 0,0887 g Fe_2O_3
II. 0,1530 g „ „ 0,1342 g CO_2 und 0,0408 g H_2O
I. 0,1226 g „ „ 28,6 ccm N_2 (21°, 721 mm)
II. 0,1954 g „ „ 45,8 ccm N_2 (21°, 720 mm).

$FeCy_6FeH + 2H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 36,72	I. 36,75 II. 36,89
C = 23,61	23,92
N = 27,54	I. 25,16 II. 25,25
H = 1,64	2,98

In Wasser, Oxalsäure und Ammoniumoxalatlösung ist dieses Blau ganz unlöslich und erscheint in suspendierter Form bei durchfallendem Licht grünlichschwarz, zeigt also Ähnlichkeit mit Williamsons Violett, ohne jedoch dessen ausgeprägten violettroten Schimmer oder dessen Widerstandsfähigkeit gegen Ammoniak zu besitzen.

Der zuerst entstehende Körper kann demnach nur die Formel $FeCy_6FeH_2$ besitzen. Damit stimmt auch überein das von Carius und Reimann[1]) gefundene Resultat, welche dieselbe Formel dafür aufstellten. Jedoch ist die polymere Formel $H_2(FeCy_6) = Fe_2 = (FeCy_6)H_2$ vorzuziehen, da das bei der Oxydation entstehende Blau, wie oben erwähnt, qualitativ ähnliche Eigenschaften besitzt wie das nach

[1]) Lieb. Ann. **113**, 39 [1860].

Williamson benannte, sich aber von diesem durch den mangelnden Kaligehalt unterscheidet.

2. Zersetzung von Ferrocyannatrium durch verdünnte Säuren.

Bei fast sämtlichen Versuchen über die Eisencyanide wurden mit wenigen Ausnahmen stets nur die Kalisalze in Betracht gezogen. Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob sich die Natriumsalze analog verhalten. Zu diesem Zweck wurde Ferrocyannatrium dem Einfluss verdünnter Säuren unterworfen.

Zu 200 ccm einer 5prozentigen Ferrocyannatriumlösung gab ich 100 ccm verdünnte Salzsäure und erhitzte fünf Stunden lang auf ca. 90°. Es bildet sich dabei unter Entweichen von Blausäure ein schmutziggrüner Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser oxydiert wurde mit 5 ccm konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von 3 prozentiger Salzsäure. Nach längerem Stehen wurde ausgewaschen und im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Gewichtskonstanz trat verhältnismässig sehr bald ein. Die Analyse wurde dann in der oben angegebenen Weise ausgeführt.

I. 0,2328 g Subst. gaben 0,1207 g Fe_2O_3
II. 0,2680 g „ „ 0,1380 g Fe_2O_3
I. 0,1902 g „ „ 0,1613 g CO_2 und 0,0447 g H_2O
II. 0,1766 g „ „ 0,1475 g CO_2 und 0,0434 g H_2O
I. 0,1357 g „ „ 42,2 ccm N_2 (18°, 725 mm)
II. 0,1438 g „ „ 44,8 ccm O_2 (19°, 721,5 mm).

$$FeC_6N_6FeNH_4 + 1H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 36,77	I. 36,27 II. 36,02
C = 23,68	I. 23,13 II. 22,78
N = 32,33	I. 34,01 II. 33,96
H = 1,97	I. 2,63 II. 2,73

Dieser Körper lässt sich leider nicht in absolut reiner Form fassen, da er nicht quantitativ oxydiert werden kann.

Jedenfalls aber stellt dieses Ammonsalz das Analogon zu Williansons Violett $FeCy_6FeK + 1H_2O$ dar und dieser Versuch zeigt klar und deutlich, dass das Natrium nicht imstande ist, das Kalium oder das Ammonium in den Eisencyaniden zu vertreten oder eine derartige Verbindung ist im Gegensatz zum Kalium- und Ammoniumsalz in Wasser und Säuren löslich. Das hier an Stelle des Natriums auftretende Ammonium stammt aus der bekannten Spaltung von Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure. Die qualitativen Reaktionen gleichen vollkommen denen, die Williamsons Violett gibt.

3. Einwirkung von Oxalsäure auf Ferrocyankalium.

Durch Zersetzung von Ferrocyankaliumlösung mit überschüssiger Oxalsäure in der Hitze entsteht derselbe grünlichweisse kristallinische Körper, wie bei der Anwendung von Mineralsäuren. Eine Beimengung von Ferrooxalat lässt sich durch kurzes Behandeln mit angesäuertem Hydroperoxyd entfernen, ohne dass hiebei das Cyanür mehr als oberflächlich oxydiert wird.

Ferrocyankalium wurde längere Zeit mit Oxalsäurelösung in der Hitze behandelt, der Niederschlag dann mit zweiprozentiger Salzsäure aufgenommen und mit reinem überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Nach längerem Stehen wurde mit Chlorkaliumlösung wiederholt ausgewaschen und dann mit 60prozentigem Alkohol das Chlorkalium verdrängt. Das Pulver erscheint nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd blaugrün und ergab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,2201 g Subst. gaben 0,1740 g CO_2 und 0,0076 g H_2O
II. 0,1962 g „ „ 0,1517 g CO_2 und 0,0065 g H_2O
I. 0,1716 g „ „ 38,8 ccm N_2 (14°, 702 mm)
II. 0,1792 g „ „ 40,2 ccm N_2 (12,5°, 702 mm)
0,1588 g „ „ 0,0727 g Fe_2O_3 und 0,0782 g K_2SO_4.

$FeC_6N_6FeK_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 20,81	I. 21,24 II. 21.09
N = 24,36	I. 24,54 II. 24,51
Fe = 32,27	32,03
K = 22,63	22,11

Hieraus wie aus dem direkten Vergleich folgt die Identität dieses Präparats mit dem längst bekannten Rückstand von der Blausäurebereitung. Das Pulver wird von Ammoniumcarbonat und von Ammoniak nur langsam angegriffen und zerfällt unter der Einwirkung von 10 prozentiger Natronlauge in Ferrocyankalium und Eisenoxyduloxyd.

4. Zersetzung von Ferrocyankalium mit Salmiak.

Lässt man Salmiak in wässeriger Lösung auf Ferrocyankalium in der Hitze einwirken, so wird das Kalium teilweise verdrängt und Ammonium an die Stelle gesetzt. Ein vollständiger Ersatz ist jedoch nicht zu erreichen, trotzdem die Versuche öfters wiederholt und in wechselnden Mengenverhältnissen ausgeführt wurden. Die gefundenen analytischen Werte stimmen annähernd auf die Formel $FeCy_6Fe(KNH_4)_2$.

5. Zersetzung von Ferrocyankalium mit salzsaurem Hydroxylamin. Bildung von kristallisiertem Eisencyan-Violett.

Im Hinblick auf die vielfachen Umsetzungen, welcher die Eisencyanide fähig sind, liess ich auch Hydroxylamin unter mannigfachen Bedingungen auf Cyanide einwirken. Hierbei machte sich als Hindernis die Fähigkeit des Hydroxylamins geltend, unter Selbstreduktion und Selbstoxydation in Ammoniak, Stickstoff und Stickoxyde überzugehen.[1]) Dieser Zerfall vollzieht sich bei Gegenwart von Platinschwarz nach der Gleichung:

$$4NH_3O = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O.$$

[1]) Tanatar, Zeitschr. für phys. Chem. **40**, 475.

In einem Falle gab Hydroxylamin die charakteristische Reaktion der salpetrigen Säure, Ferrocyanwasserstoff in Nitroprussidsäure zu verwandeln. Kocht man nämlich gleiche Gewichtsmengen von Ferrocyankalium und Hydroxylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung während mehrerer Stunden, so entstehen Salmiak und Nitroprussidsalz, während Stickstoff und Blausäure entweichen und ein tiefblaues purpurglänzendes Kristallpulver ausfällt.

Dieser Körper, der anscheinend eine neue Verbindung darstellte, bot mir nach Aussehen und Bildungsweise spezielles Interesse, zumal er wohl einen neuen Beitrag zur komplizierten Chemie der gefärbten Eisencyanide liefern konnte.

Zur Darstellung der in Rede stehenden Verbindung erhitzte ich ein Gemisch der filtrierten Lösungen von 30 g Hydroxylaminchlorhydrat in 200 ccm Wasser und von 30 g Ferrocyankalium in 300 ccm Wasser so lange auf dem Wasserbad, bis im Filtrat weder durch Eisenvitriol noch durch Eisenalaun Ferri- und Ferrocyankalium nachgewiesen werden können. Dieser Punkt war gewöhnlich nach zehn- bis zwölfstündigem Erhitzen erreicht. Nach dem Erkalten wird abdekantiert und das Kristallpulver nochmals mit 15prozentiger Hydroxylaminchlorhydratlösung in der Hitze behandelt. Dann wird durch ein gehärtetes Filter abfiltriert, mit Wasser völlig ausgewaschen und mit Alkohol und Äther nachgespült. Schon nach kurzem Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd tritt Gewichtskonstanz ein, ohne dass das Aussehen der Substanz sich verändert.

Unter dem Mikroskop erscheint das tiefblaue Pulver in lebhaft violettrot glänzenden Würfeln, die auch an den Kanten kein Licht durchscheinen lassen.

Über die zur Analyse angewandten Methoden sei bemerkt, dass die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen durch Verbrennen mit Kaliumbichromat im Schiffchen ausgeführt wurden. Zur Ermittlung des Eisengehaltes wurde die Substanz in einer bedeckten Platinschale

auf ca. 200° erhitzt und dann ganz schwach geglüht. Aus der salzsauren Lösung wurde das Eisen mit Ammoniak gefällt.

I. 0,2636 g Subst. gaben 0,1476 g Fe_2O_3
II. 0,2973 g „ „ 0,1655 g Fe_2O_3
I. 0,1428 g „ „ 0,1308 g CO_2 und 0,0214 g H_2O
II. 0,1335 g „ „ 0,1226 g CO_2 und 0,0206 g H_2O
I. 0,1367 g „ „ 41,8 ccm N_2 (13,5°, 711 mm)
II. 0,1125 g „ „ 34,4 ccm N_2 (16°, 708 mm)

0,1427 g Subst. verbrauchten beim Kochen mit Lauge und Titrieren des übergehenden Ammoniaks 4,8 ccm $^n/_{10}$ HCl.

$$FeC_6N_6FeNH_4.$$

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 39,16	I. 39,20 II. 39,00
C = 25,17	I. 24,98 II. 25,04
N = 34,27	I. 33,70 II. 33,48
H = 1,40	I. 1,68 II. 1,71
NH_3 = 5,94	5,72

Bei der Zersetzung durch starke Lauge unter Luftabschluss fiel rotes Ferrihydroxyd aus und Ferrocyankalium ging in Lösung, woraus sich die Anwesenheit von Ferro- und Ferrieisen ergibt. Da nun auf Grund frührer Arbeiten[1]) ein Ferricyankomplex in Verbindungen dieser Klasse nicht anzunehmen ist, lässt sich die vorliegende Substanz als ein Ferriammonsalz des Ferrocyanwasserstoffs auffassen.

Nach den Mitteilungen von Hofmann[2]) existieren aber vier Ferrikaliumferrocyanide von der Analysenformel $FeCy_6FeK$ + Wasser, die, abgesehen von ihren verschiedenen Bildungsweisen, sich im physikalischen und chemischen Verhalten unterscheiden. Welchem unter diesen Kaliumsalzen die beschriebene Ammonverbindung an die Seite zu stellen ist, ergibt sich mit Sicherheit aus folgenden Tatsachen. Wasser, verdünnte Säuren,

[1]) K. A. Hofmann, O. Heine und F. Höchtlen, Annal. d. Chem. **337**, 29 [1904].

[2]) Ann. d. Chem. **337**, 1; **340**, 267; **342**, 364.

auch Oxalsäure sowie Eisessig und Seignettesalz lösen nicht. Ammoniakwasser (4prozentig) bewirkt erst nach wochelangem Digerieren bei Zimmertemperatur die Abscheidung von Eisenhydroxyd. Schwefelwasserstoffwasser verändert die violette Farbe auch bei dreitägigem Digerieren nicht, während die loc. cit. beschriebenen löslichen Ferrikaliumferrocyanide durch Schwefelwasserstoff alsbald zum weissen Ferrokaliumferrocyanid reduziert werden, das sich nachträglich an der Luft wieder bläut.

Im Verhalten und in der Farbnuance stimmt diese Ammoniumverbindung vollkommen überein mit dem Williamson'schen Violett,[1]) also dem Oxydationsprodukte des Rückstandes von der Blausäurebereitung. Die loc. cit. für dasselbe aufgestellte Strukturformel: $K(FeCy_6) : \overset{III}{Fe_2} : (FeCy_6)\ K$ gilt auch demnach für das hier beschriebene Ammonsalz:

$$NH_4(FeCy_6) : \overset{III}{Fe_2} : (FeCy_6)\,NH_4$$

wobei jedoch hervorgehoben werden muss, dass dieses letztere sicher wasserfrei ist, dass demgemäss auch der bei dem Kaliumsalz vorgefundene Wassergehalt nicht zur Struktur gerechnet werden darf und dass die von andern Forschern geäusserte Ansicht, der Wassergehalt sei bedingend für die intensive Farbe der blauen Eisencyanide, nicht mehr zutrifft. Die Ursache dieser Farbe liegt vielmehr auch hier lediglich allein in dem gleichzeitigen Vorhandensein von Ferro- und Ferrieisen im Molekül, wie schon an anderm[2]) Orte betont wurde.

Zu bemerken ist noch, dass die Ammonverbindung leicht in völlig reinem kristallisiertem Zustand erhalten werden kann, während das kaliumhaltige Williamson'sche Violett aus dem Rückstand der Blausäurebereitung durch Oxydation nur schwer zugänglich ist und gewöhnlich ein Gemisch mit dem unveränderten Ausgangsmaterial bildet.

[1]) Ann. d. Chem. **340**, 272 [1905].

[2]) Hofmann und Resenscheck, Ann. d. Chem. **342**, 373.

Wie fest die Ammoniumgruppe in der Verbindung sitzt, erhellt daraus, dass auch bei längerem Kochen mit 5prozentiger Kaliumnitritlösung auf dem Wasserbad keine Veränderung eintritt. Auch gegen Eisenchloridlösung verhält sich das ammoniumhaltige Violett zum Unterschied von gewöhnlichem, löslichem Blau von der Formel $FeCy_6FeK + 2H_2$ vollkommen indifferent.

Um die bei der Bildung des Ammoniumvioletts sich abspielenden Vorgänge zu verstehen, hat man zu bedenken, dass infolge der stark saueren Reaktion von Hydroxylaminchlorhydrat das Ferrocyankalium in der heissen Lösung unter Abspaltung von Blausäure ein Produkt von dem Typus des bekannten weissen Rückstandes von der Formel $(Fe_2Cy_6K_2)_2$ liefern müsste.

Aber durch die oxydierende Wirkung[1]) des Hydroxylamins entsteht das betreffende Salz mit dreiwertigem Eisen, wobei dahingestellt bleibt, ob die Oxydation primär oder sekundär erfolgt. Im ersteren Falle würde Ferricyansalz zunächst entstehen und dann erst sekundär zersetzt werden. Damit stimmt überein, dass aus Ferricyankalium und salzsaurem Hydroxylamin dasselbe Ammoniumviolett erhalten wurde, wie aus Ferrocyankalium unter sonst ganz gleichen Bedingungen.

Erhitzt man ein Gemisch der filtrierten Lösungen von 20 g Ferricyankalium in 300 ccm Wasser und von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 300 ccm Wasser 12 Stunden lang auf dem Wasserbad, so entstehen auch wie vorhin Salmiak und Nitroprussidsalz, während Stickstoff und Blausäure entweichen und ein tiefblaues, glänzendes Kristallpulver ausfällt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dieses so dargestellte Produkt verhielt sich genau so wie das aus Ferrocyankalium erhaltene und zeigte auch in den analytischen Werten keine Verschiedenheit.

---

[1]) cf. Tanatar, Zeitschr. für phys. Chem. **40**, 475.

0,2626 g Subst. gaben 0,1462 g Fe_2O_3
0,1176 g „ „ 0,1081 g CO_2 und 0,0173 g H_2O
0,1092 g „ „ 33,0 ccm N_2 (16°, 27 mm).

$FeC_6N_6FeNH_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 25,17	25,07
H = 1,40	1,63
Fe = 39,16	38,97
N = 34,27	33,67

Es liegt hier demnach derselbe Körper vor, wie im ersten Fall, was sich auch in den qualitativen Reaktionen desselben zeigt.

Aus Nitroprussidnatrium und salzsaurem Hydroxylamin entsteht erst nach langem Kochen der wässerigen Lösung ein trübeblaues Pulver, das wesentlich andere Eigenschaften zeigt und bis jetzt nicht in einheitlichem Zustande erhalten werden konnte. Infolge der sehr geringen Bildungsgeschwindigkeit dieser Substanz kann man das soeben beschriebene Ammoniumviolett davon frei in völlig reinem Zustand erhalten, trotzdem dass bei seiner Darstellung aus Ferrocyankalium und Hydroxylaminchlorhydrat schliesslich viel Nitroprussidsalz auftritt.

Um diesen Reaktionsverlauf näher zu ermitteln, führte ich mehrere Versuche quantitativ durch und stellte fest, dass die Hälfte des verwendeten Ferrocyankaliums zur Bildung des violetten Niederschlags verbraucht wird, während die andere Hälfte in Nitroprussidsalz übergeht. Zuerst wurde das entstehende Violett selbst gewogen. Aus 10 g Ferrocyankalium und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in 200 ccm Wasser erhielt ich bei derselben Behandlungsweise wie oben angegeben in einem Fall 1,680 g, im andern Fall 1,668 g Violett. Nach der Theorie würden sich 1,69 g berechnen. Aus dem Filtrat fällte ich mit Kupfervitriol in schwach schwefelsaurer Lösung das Nitroprussidsalz aus. Das hellblaugrüne Nitroprussidkupfer wurde mit 10prozentiger Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und vacuumtrocken gewogen. Die Menge betrug

3,655 g. Nach der theoretischen Berechnung würden sich 3,519 g ergeben. Die während des Erhitzens von Ferrocyankalium mit salzsaurem Hydroxylamin entweichende Blausäure wurde in einer Volhard'schen Vorlage in Kalilauge aufgefangen und mit Silbernitratlösung nach Liebig durch Titration bestimmt. Sie entsprach dem vierten Teil des gesamten Ferocyanwasserstoffs. Um die Gasmenge, welche bei der Reaktion auftritt, zu bestimmen, erhitzte ich das Gemisch der wässerigen Lösungen beider Stoffe in einer Kohlensäureatmosphäre und mass das entstehende Gas durch Auffangen über Kalilauge. Es betrug pro 1 g Ferrocyankalium und 1 g Hydroxylaminsalz 60—65,8 ccm (18°, 711 mm) und zwar bestand es ausser geringen Mengen von Stickoxyd und Stickoxydul zu 86,1 % aus Stickstoff.

Hieraus wie aus der Menge des schliesslich vom Hydroxylamin stammenden Ammoniaks: 1,02 g aus 10 g Ferrocyankalium und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat kann man berechnen, dass kein Umsatz von Blausäre mit Hydroxylamin unter obenstehenden Bedingungen erfolgt, sondern, dass dieses letztere Stickstoff, Ammoniak und ein Produkt der salpetrigen Säure, nämlich Nitroprussidsalz, liefert.

6. Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Berlinerblau.

Nach Robiquet[1]) soll die Reduktion von Berlinerblau durch Schwefelwasserstoff oder durch fein verteiltes Eisen das Cyanür $FeCy_2$ liefern. Nach Untersuchungen von K. A. Hofmann werden die löslichen blauen Verbindungen der allgemeinen Formel $FeCy_6FeMe$ + Wasser in Lösung durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel und weissem, fein suspendiertem Pulver reduziert. Das in Wasser unlösliche Williamson'sche Violett wird jedoch nach tagelangem Zuleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Suspension nicht merklich angegriffen. Diese weissen Re-

[1]) Dammer, Handbuch der anorg. Chem. 1893. III. 364.

aktionsprodukte stellten jedoch nur typische Leukoverbindungen dar und sind das Ferrokaliumferrocyanid $FeCy_6Fe^{II}MeH$, verunreinigt durch beigemengten Schwefel, welcher die quantitative Untersuchung sehr erschwert.

Dagegen erwies sich das von mir angewandte Ammoniumoxalat als ein im Sonnenlicht wirkendes Reduktionsmittel, das nach schliesslicher Oxydation keine Beimengungen hinterlassen konnte, weil Ferrooxalat in Ferrioxalat löslich ist.

Zunächst werden alle Sorten von löslichem Blau durch Ammoniumoxalat als blaue Niederschläge ausgeflockt, die dann im direkten Sonnenlicht allmählich heller und schliesslich gelbweiss werden. Dabei zeigt sich insofern ein Unterschied, als das gegen Ammoniak verhältnismässig beständige Blau [1]) (gewonnen aus 1 Mol. $FeCy_6K_4$ und 1 $FeSO_4$ in saurer Lösung durch Oxydation) etwas langsamer entfärbt wird als die andern Sorten. Nach dem Auswaschen mit Ammoniumoxalat, Oxydieren mit Hydroperoxyd und Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd stimmten diese Präparate im Verhalten gegen Wasser, Oxalsäure und Ammoniak mit den aus der Reduktion durch Schwefelwasserstoff erhaltenen überein, waren also unter sich identitch und gleichen vollkommen dem ammoniakalischen Blau $FeCy_6FeNH_4$ + Wasser. In Wasser ist es mit blauer Durchsicht und emailleblauem Reflex löslich, desgleichen in gesättigter Oxalsäurelösung. Durch 4prozentiges Ammoniak ist es binnen drei Minuten zersetzlich zu Eisenhydroxyd und Ferrocyanammonium.

Dass die als verschieden erkannten Sorten von löslichem Blau $FeCy_6FeMe$ + Wasser nach Reduktion und Oxydation schliesslich identisch werden, ist leicht zu verstehen, da die Ursache der Verschiedenheit in den löslichen blauen Verbindungen, nämlich die Art, wie das extraradikale Ferrieisen in das Molekül kam, durch Bildung des gleichen Reduktionsproduktes $FeCy_6FeHMe$ beseitigt wurde.

[1]) Ann. d. Chem. **340**, 269 [1905].

Da aber bei der Einwirkung von Ammoniumoxalat auf die kaliumhaltigen Blausorten ein teilweiser Ersatz von Kalium durch Ammonium bewirkt wird und dadurch die analytischen Ergebnisse getrübt werden, musste ich mich damit begnügen, das von K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier nach einer Vorschrift von Monthiers[1]) einheitlich dargestellte Blau $Fe\overset{III.}{Cy}_6Fe\overset{III.}{N}H_4 + H_2O$ genauer zu untersuchen. Wurde dieses durch Reduktion mit Ammoniumoxalat und nachfolgende Oxydation wieder unverändert zurückerhalten, dann war entscheidend nachgewiesen, dass aus löslichem Blau weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Ammoniumoxalat das Eisencyanür entsteht, dass vielmehr die Reduktion ohne Änderung des Ferrocyankomplexes nur das extraradikale Eisenatom betrifft.

Reines Blau von Monthiers wurde längere Zeit mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung in direktem Sonnenlicht behandelt, wobei man die Umsetzung durch Schütteln und öfteres Erneuern der Ammoniumoxalatlösung beschleunigt. Nachdem der Körper gleichmässig gelblichweiss geworden war, wurde abfiltriert, mit 2prozentiger Chlorkaliumlösung gewaschen und dann mit ca. 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von 2% Salzsäure oxydiert. Um die Abscheidung des entstandenen blauen Körpers zu vervollständigen, wurde schliesslich eine 2prozentige Chlorkaliumlösung zugegeben und dann durch wiederholtes Dekantieren mit chlorkaliumhaltigem Wasser, später durch Filtrieren und Auswaschen mit 60—70prozentigem Spiritus so lange gereinigt, bis im Filtrat kein Salz mehr nachzuweisen war. Das Präparat wurde dann zunächst im Filter über Schwefelsäure getrocknet, wobei die anfangs sehr voluminöse Masse stark zusammenschrumpfte. Die aus dem Innern stammenden Partien erwiesen sich als frei von Filterfasern und gaben beim Zerreiben ein tiefblaues Pulver, das vier Wochen lang im Vacuum über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur getrocknet und nach den geläufigen Methoden analysiert wurde.

[1]) Berzelius, Jahresbericht **27**, 172.

0,1020 g Subst. gaben 0,0545 g Fe_2O_3
I. 0,0867 g „ „ 0,0740 g CO_2 und 0,0270 g H_2O
II. 0,0900 g „ „ 0,0763 g CO_2 und 0,0290 g H_2O
0,4402 g „ verbrauchten beim Destillieren mit Lauge 13,9 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure.

III.
$$Fe\,Cy_6\,Fe\,NH_4 + 1\,H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 36,84	37,42
C = 23,68	I. 23,28 II. 23,13
H = 1,97	I. 3,58 II. 3,46
NH_3 = 5,60	5,37

Hierdurch wie durch den direkten Vergleich der qualitativen Reaktionen wurde die Identität dieses Präparates mit der Ausgangssubstanz erwiesen. Wäre nun das Reduktionsprodukt Eisencyanür, so könnte hieraus durch nachfolgende Oxydation in neutraler Flüssigkeit nur ein Oxycyanid, aber niemals ein Blau der obigen Zusammensetzung entstehen.

Nach alledem kann als sicher nachgewiesen gelten, dass sowohl durch Zersetzung von Ferrocyanwasserstoff oder seiner Salze in wässeriger Lösung als auch durch Reduktion von Berlinerblau niemals Eisencyanür selbst, sondern immer nur sein komplexes Polymeres erhalten werden kann.

7. Nachweis, dass den blauen Eisencyaniden Ferro- und nicht Ferricyanwasserstoff zu Grunde liegt.

Schon früher[1]) wurden qualitative Versuche mitgeteilt, die den Nachweis bezweckten, dass die blauen Eisencyanide sich vom Ferro- und nicht vom Ferricyanwasserstoff ableiten, dass also das intraradikale, im Komplex befindliche Eisen in der niederen und das extraradikale in der höheren Oxydationsstufe sich befinde. Zunächst liess sich nachweisen, dass in den blauen Verbindungen mindestens zwei Eisenatome in jedem Molekül enthalten sind und dass von diesen Eisenatomen eines

[1]) K. A. Hofmann, Heine, Höchtlen. Lieb. Ann. **337**, 29.

der Ferro- und eines der Ferristufe entsprechen muss, da durch Alkali bei Ausschluss von Oxydations- oder Reduktionsprozessen immer neben $Fe(OH)_3$ Ferrocyankalium in proportionaler Menge auftritt. Dass die höhere Oxydationsstufe dem in dem Cyankomplexgebäude intraradikalen Eisen und die niedere dem ziemlich locker aussen stehenden Eisenatom zukomme, ist nicht anzunehmen, weil sonst Wasserstoffsuperoxyd das letztere oxydieren könnte, was aber nicht der Fall ist.

Die Tatsache, dass die blauen Eisencyanide auch nach der Behandlung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd neben Ferri- noch Ferroeisen enthalten, führt also zu der Annahme, dass aussen Ferrieisen und im Komplex Ferroeisen sitzt. Damit im Einklang steht die Bildung blauer Eisencyanide aus Ferricyankalium und Ferrichlorid oder Eisenalaun auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, das wohl Ferricyankalium, nicht aber Ferrichlorid oder Eisenalaun reduzieren kann.

Hier war noch der exakte Nachweis zu erbringen, dass auf diesem Wege der wichtigste und einfachste Repräsentant der blauen Eisencyanide, nämlich das aus Ferrocyankalium (1 Mol.) und Ferrisalz (1 Mol.) oder aus Ferricyankalium (1 Mol.) und Ferrosalz (1 Mol.) gleichermassen entstehende lösliche Berlinerblau[1]) $Fe\,Cy_6\overset{III.}{Fe}K$ + Wasser oder seine Wasserstoffverbindung $Fe\,Cy_6\overset{III.}{Fe}H$ + Wasser erhalten werden kann.

Ich mischte gleiche Volumina einer $^1/_{10}$ norm. Ferricyankalium und einer $^1/_{10}$ norm. Ferrialaunlösung und fällte aus der braunen Flüssigkeit durch allmählichen Zusatz von 10 ccm konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd in 150 ccm Wasser. Es entstand sofort ein blauer Niederschlag in reichlicher Menge. Nach dreitägigem Stehen wurde das Ganze mit 1 prozentiger Chlorkaliumlösung ausgefällt, filtriert, mit Chlorkaliumlösung gewaschen und zum Schluss das Chlorkalium mit 60 prozentigem Spiritus verdrängt. Getrocknet wurde zuerst über Schwefelsäure und dann nach dem Zerreiben zu einem feinen Pulver

[1]) Lieb. Ann. **337**, 4 [1904].

über Phosphorpentoxyd. Nach Eintreten von Gewichtskonstanz wurde der Körper, wie oben angegeben, analysiert.

I. 0,3480 g Subst. gaben 0,1790 g Fe_2O_3 und 0,0248 g K_2SO_4
II. 0,2800 g „ „ 0,1426 g Fe_2O_3 und 0,0212 g K_2SO_4
I. 0,2119 g „ „ 0,1775 g CO_2 und 0,0423 g H_2O
II. 0,2395 g „ „ 0,1993 g CO_2 und 0,0525 g H_2O
I. 0,2079 g „ „ 50,0 ccm N_2 (22°, 721 mm)
II. 0,2202 g „ „ 53,2 ccm N_2 (23°, 721 mm).

$$Ee\,Cy_6\overset{III.}{Fe}H \cdot 2^1/_2 H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 35,67	I. 35,98 II. 35,63
C = 22,93	I. 22,80 II. 22,70
N = 26,75	I. 25,81 II. 25,79
H = 1,91	I. 2,22 II. 2,43

Bis auf die geringfügige Differenz im Wassergehalt, die aber bei solch schwer zu trocknenden Substanzen ohne Belang ist, stimmt dieses Blau vollkommen überein mit dem aus löslichem Berlinerblau nach Entziehen von Alkali durch verdünnte Säuren entstehenden Produkte.[1]) In Wasser ist dieser Körper unlöslich und wird von 4prozentigem Ammoniak sofort zersetzt. Oxalsäure löst auf, nach zwei Tagen bildet sich eine fein verteilte Schlammgelatine. Die blaue Lösung in Ammoniumoxalat liefert nach 14 Stunden eine bläulichweisse Fällung. Demnach lässt sich auch qualitativ nicht die geringste Verschiedenheit erkennen, so dass an der Identität beider und an der Anwesenheit des Ferrocyankomplexes im löslichen Blau nicht mehr gezweifelt werden kann.

Mit dem löslichen Berlinerblau aus Ferrocyankalium (1 Mol.) und Ferrisalz (1 Mol.) ist identisch das lösliche Turnbullsblau aus Ferricyankalium (1 Mol.) und Ferrosalz (1 Mol.). Diese von H. Skraup gemachte und durch Untersuchungen von K. A. Hofmann bestätigte Annahme liess sich nun folgendermassen kontrollieren.

[1]) Hofmann und Resenscheck. Ann. d. Chem. **340**, 372.

Wäre, wie man früher glaubte, das Turnbullsblau ein Ferrosalz des Ferricyanwasserstoffs und das Berlinerblau ein Ferrisalz des Ferrocyanwasserstoffs, so müsste aus einem äquimolekularen Gemisch von Ferricyankalium und Ferrieisen durch ein Reduktionsmittel, das die beiden gelösten Stoffe angreift, ein Gemisch von Turnbullsblau und Berlinerblau entstehen. Ich fand aber, dass dieses letztere allein in reiner Form auftritt, wenn das beide Komponente reduzierende Hydroxylamin auf die Ferricyan-Ferrisalzlösung wirkt.

8 g Ferricyankalium und 12 g Ferriammonalaun in 500 ccm Wasser gelöst, wurden mit einer durch Kalilauge genau neutralisierten Lösung von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 150 ccm Wasser versetzt. Nach dem Abfiltrieren liess ich den blaugrünen Niederschlag in Wasser längere Zeit mit Luft in Berührung, um eine völlig gleichmässige Oxydationsstufe zu erzielen, fällte dann mit verdünnter Chlorkaliumlösung und reinigte durch Waschen mit 70prozentigem Alkohol. Getrocknet wurde das nunmehr blaue Präparat zuerst über Schwefelsäure und nach dem Verreiben zu einem feinen Pulver über Phosphorpentoxyd. Die Analyse wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt und ergab folgende Resultate:

I. 0,1501 g Subst. gaben 0,1145 g CO_2 und 0,0281 g H_2O
II. 0,1347 g „ „ 0,1018 g CO_2 und 0,0245 g H_2O
I. 0,1934 g „ „ 48,6 ccm N_2 (23°, 718 mm)
II. 0,1710 g „ „ 42,4 ccm N_2 (20°, 720 mm)
I. 0,3696 g „ „ 0,1755 g Fe_2O_3 und 0,0960 g K_2SO_4
II. 0,2907 g „ „ 0,1370 g Fe_2O_3 und 0,0790 g K_2SO_4.

$$Fe\,Cy_6\,Fe\,K + 2\,H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 32,57	I. 33,22 II. 32,97
C = 20,98	I. 20,80 II. 20,61
N = 24,54	I. 26,71 II. 26,84
K = 11,41	I. 11,66 II. 12,20
H = 1,16	I. 2,09 II. 2,08

In Wasser löst sich dieses Präparat mit schön leuchtend blauer Farbe, desgleichen in gesättigter Oxalsäure. 4prozentiges Ammoniak zersetzt in wenigen Sekunden zu Ferrihydroxyd und Ferrocyanammonium. Ammoniumoxalat wirkt ziemlich langsam ausflockend. Diese völlige Übereinstimmung mit gewöhnlichem löslichen Blau gestattet den Schluss, dass auch unter diesen Bedingungen kein Anzeichen dafür gefunden werden konnte, dass ein als Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure aufzufassendes, vom gewöhnlichen Berlinerblau verschiedenes Turnbullsblau existiert.

Ferricyankalium und Ferrisalz gaben mit salzsaurem Hydroxylamin für sich ein dem vorigen ganz ähnliches, aber kaliumärmeres Präparat. 500 ccm der $^1/_{10}$ norm. Ferrisalzmischung wurden vermischt mit 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser. Nach dreitägigem Stehen wurde der blaue Körper abfiltriert, ausgewaschen und zur Analyse vorbereitet, wie oben angegeben. Die gefundenen analytischen Werte stimmen annähernd auf die Formel

$$Fe_2C_6N_6\,\frac{H}{2}\cdot\frac{K}{2} + 2H_2O.$$

I. 0,1822 g Subst. gaben 0,1532 g CO_2 und 0,0421 g H_2O
II. 0,1554 g „ „ 0,1314 g CO_2 und 0,0350 g H_2O
I. 0,1885 g „ „ 46,8 ccm N_2 (21°, 722 mm)
II. 0,1543 g „ „ 38,6 ccm N_2 (21°, 722 mm)
I. 0,2352 g „ „ 0,1170 g Fe_2O_3 und 0,0350 g K_2SO_4
II. 0,3305 g „ „ 0,1650 g Fe_2O_3 und 0,0506 g K_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 34,51	I. 34,80 II. 34,92
C = 22,22	I. 22,96 II. 23,06
N = 26,00	I. 26,81 II. 27,02
K = 6,05	I. 6,67 II. 6,80
H = 1,39	I. 2,52 II. 2,58

In Wasser, Oxalsäure und Ammoniumoxalat ist der Körper löslich und 4prozentiges Ammoniak zersetzt sofort unter Ausscheidung von Ferrihydroxyd.

Meines Erachtens genügen die vorstehenden Versuche im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die blauen Eisencyanide durch Luft und Wasserstoffsuperoxyd nicht weiter oxydiert werden, um die Annahme von Ferrosalzen des Ferricyans auszuschliessen und die Formulierung als Derivate des Ferrocyanwasserstoffs zu rechtfertigen.

Anhang.

Diazoniumperchlorate.

In der sehr reichhaltigen Litteratur über die Diazosalze finden sich auch vielfach Methoden angegeben zur Darstellung fester bezw. schwerlöslicher Diazoverbindungen. Schon Peter Griess[1]) hat dieselben aus wässeriger Lösung abgeschieden nach einem allerdings sehr umständlichen Verfahren. E. Knoevenagel[2]) hat nach seiner Methode durch Diazotieren mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung eine ganze Reihe fester Salze von verschiedenen Arylaminen dargestellt und näher untersucht. Im Laufe einer Arbeit von Prof. K. A. Hofmann wurden schwer lösliche Diazoniumsalze benötigt. Die schon längst bekannten Pikrate[3]) und Chloroplatinate waren für die hier nicht näher zu erörternde Zwecke ungeeignet. Im Hinblick auf die Analogie der Diazoniumsalze mit den Kaliumsalzen[4]) wurde ich dazu geführt, die Überchlorsäure als Fällungsmittel zu verwenden. Die so erhaltenen Perchlorate von Diazobenzol, Diazotoluol und Diazonaphtalin sind so leicht gut kristallisiert zu erhalten und zeichnen sich durch ihre geringe Löslichkeit so vorteilhaft vor den andern Diazoniumsalzen aus, dass ihre Kenntnis allgemeines Interesse zu bieten vermag.

[1]) Ann. d. Chem. **137**, 39 [1866].
[4]) Berl. Ber. **23**, 2994 [1890], **28**, 2048 [1895].
[3]) A. Baeyer und C. Jäger, Berl. Ber. 8, 893 [1875].
[2]) Hantzsch und Davidson, Berl. Ber. **31**, 1612 [1898].

Im nachstehenden sollen dieselben bezüglich ihrer Darstellungsweisen, Eigenschaften etc. einer kurzen Besprechung unterzogen werden.

I. Perchlorat von Diazobenzol.

Um das Benzoldiazoniumperchlorat darzustellen, arbeitet man am besten unter Einhaltung folgender Mengenverhältnisse. Man löst 2 g Anilin in verdünnter Salzsäure (7 g conc.+10 g H_2O), versetzt mit 10 ccm käuflicher, 20 prozentiger Überchlorsäure unter Zugabe von 200 ccm Wasser und diazotiert unter Eiskühlung in der üblichen Weise mit 1,5 g Natriumnitrit, bis Jodkaliumstärkepapier dauernd blau gefärbt wird. Die Temperatur muss dabei stets nahe an 0° gehalten werden. Nach kurzem Stehen in Eiswasser scheiden sich alsbald schöne farblose, prismatische Kristallnadeln in Menge ab, die bei etwas konzentrierten Lösungsverhältnissen den ganzen Kolben anfüllen. Man filtriert durch eine Nutsche ab, wäscht einigemal mit wenig Eiswasser, dann mit Alkohol und Äther nach und trocknet, indem man einige Zeit Luft hindurchsaugt. Die so erhaltenen Kristalle stellen das bis jetzt noch nicht bekannte Benzoldiazoniumperchlorat dar. Unter dem Mikroskop erweisen sich dieselben als sehr stark doppelbrechend und die Auslöschungsschiefe beträgt 31,5°. In Wasser ist dieser Körper ziemlich schwer löslich. Auf einen Teil braucht man zur Lösung ca. 70 Teile Wasser von 0°. Ist jedoch noch freie Überchlorsäure vorhanden, so sinkt die Löslichkeit um beinahe 50% herab.

Wie zu erwarten war, ist das getrocknete Benzol-Diazoniumperchlorat eine äusserst gefährliche Substanz, die beim Arbeiten die grösstmögliche Vorsicht erfordert. Explosionen sind trotzdem nicht ausgeschlossen, da alle Diazosalze hinsichtlich ihrer Explosivität ganz unberechenbar sind. Bei leichtem Stoss, sogar schon beim Auffallen auf Holz explodiert es furchtbar heftig. Die Wirkung auf eine feste Unterlage übertrifft die des Diazobenzolnitrats bedeutend und die Eigenschaft brisanter

Explosivstoffe, relativ wenig in die Ferne zu wirken, tritt auch bei dem Perchlorat sehr charakteristisch hervor. Die Explosion einiger Zentigramme schlägt tiefe Löcher in hartes Holz, ohne auf 2 dm Entfernung dünne Glasgefässe etc. zu beschädigen. Ferner zeigt das Benzoldiazoniumperchlorat noch eine von andern Diazosalzen, besonders dem Diazoniumnitrat abweichende bemerkenswerte Eigenschaft: es explodiert auch im nassen Zustand beim Reiben und Stoss auf einer harten Unterlage.

Bei der Gefährlichkeit der Substanz war eine Verbrennung im Rohr zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes unmöglich und ich musste mich mit der Ermittlung des Stickstoff- und Chlorgehaltes begnügen. In Anbetracht dessen, dass hier nur lufttrockenes Material zur Analyse verwendet werden konnte, stimmen die gefundenen Werte hinreichend gut mit der Theorie, um die Identität dieser Kristalle mit dem normalen Benzol-Diazoniumperchlorat $C_6H_5N_2ClO_4$ ausser allen Zweifel zu setzen. Zur Bestimmung des Diazostickstoffs wurde die Substanz durch Erwärmen mit 3prozentiger Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre zersetzt und das sich entwickelnde Gas in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen und gemessen. Der zur Zersetzung benutzte Glaskolben wurde mit einem Drahtnetz umwickelt zum Schutze bei eventuellen Explosionen. Die Chlorbestimmung wurde ausgeführt durch Eindampfen der gewogenen Substanz mit Sodalösung im Platintiegel. Nach dem Glühen wurde der Tiegelinhalt in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat gefällt und das Chlorsilber im Goochtiegel zur Wägung gebracht.

I. 0,2165 g Subst. gaben 28,2 ccm N_2 (18°, 717 mm)
II. 0,2610 g „ „ 34,0 ccm N_2 (16,5°, 714 mm)
I. 0,0925 g „ „ 0,0642 g Ag Cl
II. 0,2710 g „ „ 0,1892 g Ag Cl

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot ClO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,70	I. 14,18 II. 14,20
Cl = 17,30	I. 17,16 II. 17,26.

Zur Bestimmung der Löslichkeit in Wasser wurde reines Salz längere Zeit mit Wasser von 0° digeriert. Von dem ungelösten Teil wurde möglichst rasch in gekühlten Gefässen abgesaugt und in 20 ccm des Filtrats durch Eindampfen mit Sodalösung, Glühen und Wägen des bei der Fällung mit Silbernitrat entstandenen Chlorsilbers die gelöste Menge bestimmt. Es wurden gefunden 0,1964 g Ag Cl und 0,2020 g Ag Cl, woraus sich durch Rechnung ergibt, dass ein Teil Perchlorat 71,4 resp. 69,5 Teile Wasser von 0° zur Lösung erfordert.

II. Perchlorat von o-Diazotoluol.

Diesen Körper erhält man in farblosen Kristallnadeln, wenn man nach der oben erwähnten Vorschrift o-Toluidin bei Gegenwart von Überchlorsäure diazotiert. In Wasser ist es noch schwerer löslich; bei einer Verdünnung von 1 g o-Toluidin auf 300 ccm Wasser erhält man noch die farblosen Nadeln mit Leichtigkeit unter der Bedingung, dass Überchlorsäure in deutlichem Überschuss (20 ccm der käuflichen Lösung) vorhanden ist.

Dieses Perchlorat explodiert schon in ätherfeuchtem Zustand bei ganz leichtem Druck mit einem Porzellanspatel äusserst heftig. Um die Löslichkeit in Wasser zu bestimmen, wurde, wie vorhin angegeben, reines Wasser von 0° mit dem kristallisierten Perchlorat gesättigt und im Filtrat der Chlorgehalt in der oben angegebenen Weise bestimmt. Es wurden gefunden in 20 ccm Lösung 0,1080 g Ag Cl, was einer Löslichkeit von einem Teil auf 122 Teile Wasser von 0° entspricht. Auf eine Analyse wurde bei diesem wie bei den folgenden Körpern verzichtet, da ihre Analogie mit dem vorhergehenden ohne weiteres klar ist.

III. Perchlorat von p-Diazotoluol.

Zur Darstellung wurden 2 g p-Toluidin unter Zusatz von etwas Salzsäure in 100 ccm Wasser gelöst, dann mit 10 ccm der käuflichen Überchlorsäure versetzt und durch Zusatz von

1,5 g Natriumnitrit in der Eiskälte diazotiert. Auch hier scheiden sich nach kurzem Stehen in Eiswasser schöne glänzende Kristallflitter in Massen ab, die unter dem Mikroskop als rechteckige, dünne Tafeln erschienen von starker Doppelbrechung und sehr lebhaften Polarisationsfarben. In Wasser ist es etwas leichter löslich, als die vorhergehenden. In 20 ccm des mit dem Salz gesättigten Filtrats wurden 0,1972 g und 0,2070 g AgCl gewogen. Dieser Gehalt entspricht einer Löslichkeit von einem Teil Perchlorat in 66,6 resp. 63,5 Teilen Wasser von 0°. Hinsichtlich der Explosivität tritt das Diazoniumperchlorat des p-Toluidins etwas hinter dem des o-Toluidins und des Anilins zurück.

IV. Perchlorat von Naphtylamin.

α- und β-Naphtylamin lieferten bei einer Verdünnung von 2 g auf 30 ccm Überchlorsäure und 200 ccm Wasser nach dem Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit sehr kleine doppelbrechende Kriställchen, die in trockenem Zustand sehr heftig explodierten und sich durch die bekannten Kupplungsreaktionen als normale Diazoniumsalze charakterisieren liessen.

Zu bemerken ist noch, dass die eben beschriebenen Diazoniumperchlorate das Benzoldiazoniumnitrat sowohl im trocknen als auch im nassen Zustand an Haltbarkeit weit übertreffen. Die Kristalle lassen sich mehrere Tage lang an der Luft aufbewahren, ohne sich zu zersetzen oder Spuren einer Bräunung zu zeigen. Das Nitrat dagegen färbt sich auch nach völligem Auswaschen schon innerhalb weniger Stunden stark gelbbraun.

Andere Arylamine wurden von mir nicht berücksichtigt, da aus dem vorliegenden Material die Analogie der Diazoniumgruppe mit den Kalium- und Ammoniumsalzen hinsichtlich der Schwerlöslichkeit der Perchlorate schon zur Genüge hervorgeht.